

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 8月 5日

出願番号

Application Number:

特願2002-227323

[ST.10/C]:

[J P 2002-227323]

出願人

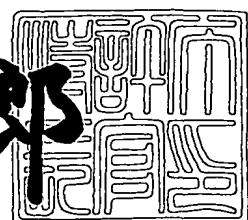
Applicant(s):

理研ビタミン株式会社

2003年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3041902

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P8058
 【提出日】 平成14年 8月 5日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C08K 5/00
 C08L 33/04

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府枚方市東香里2-16-17
 【氏名】 長谷部 忠

【発明者】

【住所又は居所】 京都府八幡方橋本新石16-8
 【氏名】 指田 和幸

【特許出願人】

【識別番号】 390010674
 【氏名又は名称】 理研ビタミン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073210

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 信昭

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008970
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9402510

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性ポリエステル樹脂組成物並びにフィルム、シート又は成形品

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生分解性を有するポリエステル樹脂100重量部に、帯電防止剤として(A)グリセリンモノ脂肪酸エステルおよび(B)アルキルスルホン酸塩を合せて0.2~5重量部含有することを特徴とする生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 (A)グリセリンモノ脂肪酸エステルの構成脂肪酸が炭素数8~22の飽和および不飽和脂肪酸であることを特徴とする請求項1に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 (A)グリセリンモノ脂肪酸エステルのモノエステル純度が50%以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 (A)グリセリンモノ脂肪酸エステルと(B)アルキルスルホン酸塩の比率が50/50~90/10であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 ポリエステル樹脂がポリ乳酸であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物から成形されたことを特徴とするフィルム、シート又は成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は生分解性ポリエステル樹脂組成物並びにフィルム、シート又は成形品に関し、詳しくは、ポリ乳酸を主成分とする生分解性ポリエステル樹脂に特定構造式の帯電防止剤を含有する帯電防止性に優れた生分解性ポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン或いはポリ塩化ビニルなどのプラスチック製品は、食品包装、建材材料或いは家電製品などの様々な広い分野で利用され、日常の生活の中で不可欠な物となっている。

【0003】

しかしながら、それらプラスチック製品は耐久性という特徴を有する反面、それが利用の使命を終え廃棄物となつた場合には、その良好な耐久性がために自然界での分解性に劣り、生態系に影響を及ぼすなど、環境破壊の原因となるマイナス面を持っている。

【0004】

プラスチックの持つそのような欠点を克服するために注目を集めているのが生分解性プラスチックであり、この生分解性プラスチックは環境中に生息する微生物が産出する酵素の働きによりごく短期間に低分子化合物に分解され、最終的には水や二酸化炭素などに分解される。

【0005】

近年の環境問題への問題意識の昂まりによってプラスチック製品のリサイクルが法規化され、リサイクル、リユースと共に環境中で容易に分解される所謂生分解性プラスチックが注目され、官民共にその研究・開発に力を注いでいる。その用途としては特に屋外で使用される農業用資材（例えば、根菜類育成用ハウスに用いるシートないしフィルムなど）や回収が困難である食品包装分野に用いられる資材（例えば、食品包装フィルムないしシートなど）などでの利用が期待されている。

【0006】

それら生分解性プラスチックは大きく分けて微生物産出系、天然物利用系或いは化学合成系があるが、現在実用化され始めている生分解性プラスチックとしては脂肪族ポリエステル系、変性ポリビニルアルコール、或いはでんぶん変性体およびこれらのブレンド体などに大別される。

【0007】

脂肪族ポリエステルとしてはポリブチレンサクシネートやポリヒドロキシブチ

レートなどがあり、半合成系重合体としてポリ乳酸がある。

【0008】

ポリ乳酸はポリエチレンと同等の引張強度、ポリエチレンテレフタレートと同等の透明性を有する結晶性熱可塑性高分子であり、医薬用の縫合糸などに用いられ安全性は高く、また、燃焼した場合も燃焼カロリーがポリエチレン、ポリプロピレンなどの約1/3と小さく、焼却炉を傷めることが少なく、有害なガスの発生もない。また、石油系のプラスチックとは異なり再利用可能な植物資源を原料とする点でも有望である。そのような利点のために近年になって製造法、応用用途などの研究開発が盛んになり、今後用途の多角化とそれに伴う生産量の増加が期待される。

【0009】

このように、ポリ乳酸は透明性が非常に良いため、フィルムやシートへの利用が期待されているが、一般に高分子化合物は摩擦などにより帯電しやすく、ごみやホコリが付着して外観を損ねる。そのため、帯電防止能を付与することが望まれる。

【0010】

高分子化合物に帯電防止能をもたせるには、帯電防止剤を使用する方法がよく用いられており、帯電防止剤の種類としては、塗布型と練り込み型の2種類がある。ポリ乳酸およびポリ乳酸を主成分とする樹脂の帯電防止剤の例として、塗布型のものとしてはショ糖ラウリン酸エステルと水溶性ポリマーからなるもの（特開2000-280410）、分子内にパーフルオロアルキル基およびパーフルオロアルケニル基をもつフッ素系化合物（特開平11-116709）、特定のアニオン系界面活性剤と特定の非イオン界面活性剤（特開2002-12687）などがある。しかし、塗布型のものはポリ乳酸フィルムやシートの利点である透明性を阻害したり、フィルムのべとつきやフィルム同士のブロッキングが起こりやすいなどの問題がある。

【0011】

練り込み型の帯電防止剤としては、一般的な界面活性剤、例えば脂肪族アミン系、アルキルサルフェート系などのアニオン系界面活性剤、第四級アンモニウム

塩などのカチオン系界面活性剤、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤、アルキルベタイン系などの両性界面活性剤などが挙げられる。

【0012】

但し、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤はポリ乳酸の特徴である透明性を阻害してしまう。

【0013】

非イオン界面活性剤は練り込み時の透明性の阻害が非常に少ないが、非イオン系界面活性剤そのものでは帶電防止の効果は低く、特開平10-36650に見られるようにポリ乳酸樹脂に対して3.5~7.5部程度配合しないと帶電防止の効果が出ない。このように、配合量が多いと、成形品の物性を低下させてしまう。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、生分解性樹脂であるポリエステル系の重合体又は樹脂、特にポリ乳酸に帶電防止機能を付与して、優れた帶電防止機能を有した生分解性ポリエステル樹脂組成物並びにフィルム、シート又は成形品を提供することにある。

【0015】

【発明が解決しようとする手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み誠意研究を重ねた結果、ポリ乳酸樹脂に特定のアニオン系界面活性剤と特定の非イオン界面活性剤を特定の比率で配合することにより、透明性の阻害が少なく、優れた帶電防止効果をもつポリエステル樹脂組成物が得られることを突き止め、本発明を完成するに至った。

【0016】

即ち、本発明は以下の構成を有する。

1. 生分解性を有するポリエステル樹脂100重量部に、帶電防止剤として(A)グリセリンモノ脂肪酸エステルおよび(B)アルキルスルホン酸塩を合せて0.2~5重量部含有することを特徴とする生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【0017】

2. (A) グリセリンモノ脂肪酸エステルの構成脂肪酸が炭素数8～22の飽和および不飽和脂肪酸であることを特徴とする前記1に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【0018】

3. (A) グリセリンモノ脂肪酸エステルのモノエステル純度が50%以上であることを特徴とする前記1又は2に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【0019】

4. (A) グリセリンモノ脂肪酸エステルと(B) アルキルスルホン酸塩の比率が50/50～90/10であることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【0020】

5. ポリエステル樹脂がポリ乳酸であることを特徴とする前記1～4のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。

【0021】

6. 前記1～5のいずれかに記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物から成形されたことを特徴とするフィルム、シート又は成形品。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明について、さらに詳しく説明する。

本発明におけるポリエステルは、ポリ乳酸樹脂を主たる対象とするものである。使用されるポリ乳酸樹脂はその重合度或いは品質を問わない。また、ポリ乳酸のホモポリマーのみならず、グリコール酸、 ϵ -カプロラクトン、トリメチレンカーボネート或いはポリエチレングリコールなどの共重合体を併用してもよい。また、ポリ乳酸樹脂の物性を損なわない範囲において、酢酸セルロース、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリヒドロキシブチレートとバリレートの共重合体、キチン、キトサン或いはでん粉など、他の生分解性高分子を配合しても構わない。

【0023】

本発明に用いられるグリセリン脂肪酸エステルは、グリセリンと脂肪酸とのエ

ステル化反応もしくは油脂とグリセリンとのエステル交換反応などにより得られるものであるが、その方法は特に限定されるものではない。また、本発明に用いられるグリセリン脂肪酸エステルは分子蒸留などによりグリセリンモノ脂肪酸エステルの純度を50%以上に高めたものが好ましい。通常のグリセリンと脂肪酸のエステル化反応などではモノエステル純度は50%以上にはならない。そのために分子蒸留などによりモノエステル純度を高める必要がある。モノエステル純度が50%未満の場合には帶電防止効果が不十分である。

【0024】

本発明に使用されるグリセリン脂肪酸エステルの構成脂肪酸は、炭素数8~22のものが好ましい。炭素数8未満の場合には樹脂に練りこむ際に揮発などによりその効果が不十分である。炭素数22超過の場合には樹脂の表面に出にくいため帶電防止効果が不十分である。

【0025】

本発明におけるアルキルスルホン酸塩は、アルカンに亜硫酸を作用させ反応生成物を中和する方法などにより得られるものであるが、その方法は特に限定されるものではない。また、アルキル基の炭素数については特に限定されない。

【0026】

本発明において、(A) グリセリン脂肪酸エステルと(B) アルキルスルホン酸塩との併用の比率は、50/50~90/10の割合で併用するのが好ましく、65/35~90/10がより好ましく、特に75/25~90/10の割合で併用するのが好ましい。この範囲外であるとき、特にアルキルスルホン酸塩の比率が多い場合には、成形品の透明性を阻害したり、帶電防止効果が不十分であったりする。グリセリン脂肪酸エステル単独で用いた場合には帶電防止効果が不十分であり、帶電防止能を付与するには多くの添加量が必要である。また、アルキルスルホン酸塩を単独に用いた場合は透明性の阻害が見られたり、樹脂への分散不良により効果がばらついたりする。上記特定の比率にてグリセリン脂肪酸エステルとアルキルスルホン酸塩を併用することにより、これらの問題点を解決できると同時に相乗効果によりすぐれた帶電防止効果を発揮することができ、樹脂の透明性の阻害が非常に少ない。

【0027】

そして、上記65/35~90/10の割合で併用すると、表面固有抵抗(Ω)及び全光線透過率(%)とともに、より改善されるし、上記75/25~90/10の割合で併用すると、半減期(秒)、全光線透過率(%)及び濁度(%)とともに、より改善される。

【0028】

本発明において、帯電防止剤の樹脂に対する配合量は任意の量であるが、通常は樹脂に対して0.2~5重量部更に好ましくは0.5~2重量部の範囲内が好ましい。かかる範囲を下回るときはその性能が不十分であり、上回るときは成形品の物性を損ねてしまう。

【0029】

本発明におけるポリエステル樹脂組成物は通常のプラスチックの成型に用いられる押出機、射出成形機などを用いて押出、射出等の熱成形が可能である。成形温度は160~220℃が好ましい。ポリマーブレンドを行う場合には二軸押出機の方が好ましい。押出機中で溶融された樹脂組成物は、Tダイ、インフレーションなどによりシート或いはフィルムへ成形される。フィルムについては延伸、無延伸のいずれのものでも構わない。また、射出成形機などを用いて成形品が得られる。

【0030】

また、これらの樹脂には可塑剤、安定剤、滑剤、酸化防止剤、スリップ剤、防曇剤などが併用されることがあるが、これらの添加剤は本発明の帯電防止剤の効果を阻害しない範囲で併用することが可能である。

【0031】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

【0032】

本実施例の評価にはポリ乳酸として島津製作所製「ポリ乳酸ラクティ（グレード#9030、平均分子量140,000）」を用い、加水分解による分子量の

低下を防止するため、110°C、4時間の加熱乾燥処理を施し水分を除去した後、ポリ乳酸樹脂に対して、実施例および比較例毎に、下記試験試料の所定量（表1に記載した）を配合し、二軸押出機を用いて200°Cで押出ペレットを作成した。このペレットを用い、それぞれの試験に記載した試験片を射出成形により作成し、表面固有抵抗、半減期、透明性を確認した。

【0033】

〔試験-1〕表面固有抵抗

試験片は100×100mm、厚さ2mmのものを使用した。室温20°C、湿度65%RHで1週間エージングした試験片を、同条件で極超絶縁計SEM-10型（東亜電波工業社製）により表面固有抵抗を測定した。印加電圧は500Vで1分後の値を読み取った。

【0034】

〔試験-2〕帶電圧半減期

試験片は45×40mm、厚さ2mmのものを使用した。室温20°C、湿度65%RHで1週間エージングした試験片を、同条件でSTATIC HONES TOWER S-5109型（シンド静電気社製）により測定した。印加電圧は9KV、印加時間10秒、放電高さ1.5cm、受電高さ1.0cm、円盤回転数1000rpmで行った。

【0035】

〔試験-3〕透明性試験

試験片は45×40mm、厚さ2mmのものを使用した。Σ90 COLOR MEASING SYSTEM（日本電色社製）により全光線透過率および濁度を測定した。

【0036】

〔試験試料-1〕グリセロールモノラウレート（ポエムM-300：理研ビタミン社製、モノエステル純度約80%）

〔試験試料-2〕グリセロールモノステアレート（リケマールS-100：理研ビタミン社製、モノエステル純度約95%）

〔試験試料-3〕グリセロールモノカプロレート

グリセリン1モルとカプロン酸1モルとをエステル化反応後、分子蒸留により純度約85重量%のグリセロールモノカブロレートを得た。

【0037】

〔試験試料-4〕グリセロールラウレート

グリセリン1モルとラウリン酸酸1モルとをエステル化させ、モノエステル純度約40%のグリセロールラウレートを得た。

〔試験試料-5〕グリセロールジラウレート

グリセリン1モルとラウリン酸2モルとをエステル化反応後、分子蒸留により純度約85重量%のグリセロールジラウレートを得た。

〔試験試料-6〕アルキルスルホン酸塩（アンステックスHT-100：東邦化学工業社製）

試験・評価結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

	資料添加量(重量部)	表面固有 抵抗(Ω)	半減期 (秒)	全光線透 過率(%)	濁度 (%)
実施例1	試料-1 1重量部	3×10^{11}	14	88.3	11.3
	試料-6 1重量部				
実施例2	試料-2 1重量部	2×10^{10}	11	87.4	12.4
	試料-6 0.5重量部				
実施例3	試料-2 1.5重量部	2×10^{10}	7	88.6	11.3
	試料-6 0.5重量部				
実施例4	試料-1 2重量部	4×10^9	5	80.7	15.8
	試料-6 2重量部				
実施例5	試料-2 1.8重量部	2×10^{11}	15	89.7	10.7
	試料-6 0.2重量部				
比較例1	無添加	$10^{16} \uparrow$	120↑	92.2	7.3
比較例2	試料-1 2重量部	4×10^{14}	108	89.9	9.8
比較例3	試料-2 1重量部	1×10^{16}	120↑	90.1	8.7
比較例4	試料-1 0.1重量部	$10^{16} \uparrow$	120↑	91.4	8.2
	試料-6 0.05重量部				
比較例5	試料-1 3重量部	9×10^9	3	70.5	42.7
	試料-6 3重量部				
比較例6	試料-3 1重量部	4×10^{16}	120↑	88.4	11.5
	試料-6 1重量部				
比較例7	試料-4 1重量部	$10^{16} \uparrow$	97	87.4	12.8
	試料-6 1重量部				
比較例8	試料-5 1重量部	$10^{16} \uparrow$	120↑	86.1	13.5
	試料-6 1重量部				
比較例9	試料-6 2重量部	1×10^{14}	105	76.5	30.7

【0039】

【発明の効果】

本発明の帶電防止剤を添加することにより、帶電防止性、透明性が良好で環境に優しい生分解性ポリエステル樹脂組成物並びにフィルム、シート又は成形品を供給することが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性樹脂であるポリエステル系の重合体又は樹脂、特にポリ乳酸に帶電防止機能を付与して、優れた帶電防止機能を有した生分解性ポリエステル樹脂組成物並びにフィルム、シート又は成形品を提供する。

【解決手段】 生分解性を有するポリエステル樹脂100重量部に、帶電防止剤として(A)グリセリンモノ脂肪酸エステルおよび(B)アルキルスルホン酸塩を合せて0.2~5重量部含有することを特徴とする生分解性ポリエステル樹脂組成物である。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [390010674]

1. 変更年月日 1990年10月25日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区三崎町2丁目9番18号

氏 名 理研ビタミン株式会社